

Über hydrierte Azulen-, Benz-azulen- und
1,2-Diaza-azulen-derivate

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

JOACHIM KRANZ

aus Dieban/Schlesien

1956

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1956

Dekan: Universitäts-Prof. Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Univers.-Prof. Dr. G. Hesse

Priv.-Doz. Dr. E. Buchta

Sonderdruck aus „Justus Liebigs Annalen der Chemie“,
Band 601, Seite 170 - 181

Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

Sonderdruck aus

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

Band 601 · Seite 170-181

Verlag Chemie · GmbH · Weinheim/Bergstr.



Polycyclische Verbindungen III*

ÜBER HYDRIERTE AZULEN-, BENZAZULEN- UND 1.2-DIAZAZULEN-DERIVATE

von EMIL BUCHTA und JOACHIM KRANZ**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Eingegangen am 21. August 1956

Aus dem durch LiAlH_4 -Reduktion der Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) erhältlichen 1-Hydroxymethyl-cyclohepten-(1) wird über die 1-Bromverbindung mit Hilfe einer Malonester-Synthese 1-Keto-octahydro-azulen und sein 2-Methyl-derivat dargestellt. — 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und β -Phenäthyl-magnesiumbromid geben den 1-Methyl-2- β -phenäthyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester. Verseifung und Cyclisierung führen über das Hydroxyketon VIII zum 4-Keto-10-methyl-hexahydro-5.6-benzazulen, das als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon gefaßt wird. — Durch Kondensation geeigneter *o*-substituierter Cycloheptanone mit Hydrazinhydrat werden hydrierte 1.2-Diaza-azulene in guter Ausbeute zugänglich gemacht.

Die vor 20 Jahren erschienene Arbeit von A. ST. PFAU und PL. A. PLATTNER brachte die endgültige Konstitutionsaufklärung der Azulene. Seither sind zahlreiche Abhandlungen veröffentlicht worden, die sich mit dem Aufbau von Azulenen befassen^{2,3,4}.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zunächst das 1-Keto-octahydro-azulen⁵ (VI) auf einem neuen Wege zu synthetisieren, da von ihm aus das Azulen selbst sowie seine 1-Alkyl-Derivate zugänglich sind.

Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) wurde mit LiAlH_4 zum 1-Hydroxymethyl-cyclohepten-(1) (I) reduziert und mit PBr_3 in das 1-Brommethyl-cyclohepten-(1) (II) übergeführt. Eine Malonester-Synthese brachte den [Cyclohepten-(1)-yl-(1)-methyl]malonsäurediäthylester (IIIa), dessen zugrundeliegende Säure (IVa) durch Erhitzen

*) II. Mitteilung: E. BUCHTA und W. KALLERT, Liebigs Ann. Chem. **576**, 172 (1952).

**) Dissertation J. KRANZ, Univ. Erlangen 1956.

1) Helv. chim. Acta **19**, 858 (1936).

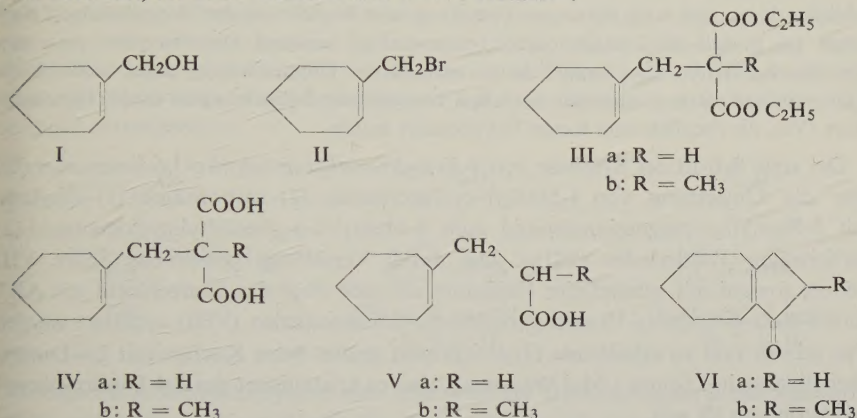
2) vgl. die Zusammenfassungen: H. ARNOLD, Chemie **56**, 7 (1943); A. J. HAAGEN-SMITH, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **5**, 40 (1948); H. POMMER, Angew. Chem. **62**, 28 (1950); M. GORDON, Chem. Reviews **50**, 127 (1952); W. TREIBS, W. KIRCHHOF und W. ZIEGENBEIN, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 334 (1955).

3) W. TREIBS, R. STEINERT und W. KIRCHHOF, Liebigs Ann. Chem. **581**, 54 (1953); W. TREIBS, Angew. Chem. **67**, 76 (1955).

4) K. ZIEGLER und K. HAFNER, Angew. Chem. **67**, 301 (1955); vgl. dazu H. RÖSLER und W. KÖNIG, Naturwissenschaften **42**, 211 (1955).

5) PL. A. PLATTNER und G. BÜCHI, Helv. chim. Acta **29**, 1608 (1946); J. W. COOK, R. PHILIP und A. R. SOMERVILLE, J. chem. Soc. [London] **1948**, 164; A. M. ISLAM und R. A. RAPHAEL, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2247.

auf 130–140° decarboxyliert wurde. Die Cyclisierung der entstandenen β -[Cyclohepten-(1-yl)-(1)]-propionsäure (Va) zum Keton VIa erfolgte nach der Methode von W. S. JOHNSON, H. C. E. JOHNSON und J. W. PETERSEN⁶⁾.



Die Umsetzung von II mit Methyl-malonsäurediäthylester führte über die Zwischenstufen IIIb, IVb und Vb zum noch unbekannten 1-Keto-2-methyl-octahydro-azulen (VIb). VIa und b wurden über die Semicarbazone gereinigt.

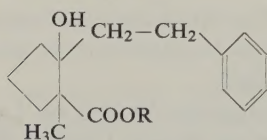
Versuche, durch Kondensation von 1 Mol. 2-Acetyl-cycloheptanon-(1) (XV) mit 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester nach STOBBE den Fünfring anzugliedern und so in 1 Stufe zu einem Hydroazulen zu gelangen, schlugen fehl, da das β -Diketon unter diesen Reaktionsbedingungen (hohe Alkalikonzentration, erhöhte Temperatur) in Essigsäure und Cycloheptanon gespalten wird. Auch unter milderen Bedingungen (trockenes Natrium-äthylat in absol. Äther, Raumtemp.) war diese Kondensation nicht zu bewerkstelligen. Vielmehr reagiert das gebildete Cycloheptanon mit dem Bernsteinsäurediäthylester unter Bildung von Cyclohepten-(1)-yl-(1)-bernsteinsäure-monoäthylester, einer Substanz, die PL. A. PLATTNER und G. BÜCHI⁵⁾ im Jahre 1946 und wenig später J. W. COOK und Mitarbb.⁵⁾ direkt durch STOBBE-Kondensation von Cycloheptanon mit Bernsteinsäurediäthylester erhalten haben. Den genannten Forschern gelang es jedoch nicht, die durch alkal. Verseifung dieses Halbesters entstandene Dicarbonsäure zu cyclisieren, da durch die hohe Alkalität anstelle der Cyclohepten-(1)-yl-(1)-bernsteinsäure infolge Wanderung der Doppelbindung zur Carboxylgruppe stets die Cycloheptyliden-bernsteinsäure bzw. deren Lacton entstand, die allen Ringschlußversuchen trotzen. Durch Aufnahme des UV-Spektrums und Farbreaktionen mit Tetranitromethan konnte dieser Reaktionsverlauf gestützt werden. Nur der Cyclohepten-(1)-yl-(1)-bernsteinsäure-monoäthylester, in dem also die Doppelbindung im Kern festgelegt ist, ließ sich zum 1-Keto-octahydro-azulen (VIa) cyclisieren.

Wir haben nun versucht, durch saure Verseifung des Cyclohepten-(1)-yl-(1)-bernsteinsäure-monoäthylesters die Wanderung der Doppelbindung zur Carboxylgruppe zu verhindern, in der Hoffnung, zu der ringschlußfähigen Cyclohepten-(1)-yl-(1)-bernsteinsäure

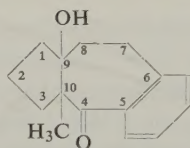
⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 1360 (1945).

zu gelangen. Es entstand eine Dicarbonsäure, deren Schmp. höher lag als der von den genannten Autoren angegebene, jedoch gab diese Dicarbonsäure, ebenfalls wie die von P. PLATTNER und G. BÜCHI⁵⁾ isolierte, mit Tetranitromethan keine Farbreaktion, woraus schließen kann, daß auch bei saurer Verseifung eine Wanderung der Doppelbindung eintreten ist, so daß die Cycloheptyliden-bernsteinsäure entstand. Decarboxyliert man es aber durch Erhitzen über ihren Schmp., so muß die Doppelbindung dabei wieder in den Kern wandern, denn man erhält die oben beschriebene β -[Cyclohepten-(1-yl)-(1)]-propionsäure (Va), die ebenfalls zum Keton VIa cyclisiert wurde.

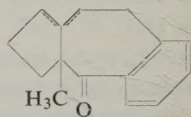
Der erste Schritt der Synthese von 4-Keto-10-methyl-hexahydro-5.6-benzazulen (IX) war die Umsetzung von 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit β -Phenäthyl-magnesiumbromid zum 1-Methyl-2- β -phenäthyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (VIIa). Die durch Verseifung gewonnene Säure VIIb konnte sowohl mit wasserfreier Flußsäure als auch über das Säurechlorid mit AlCl_3 zum 4-Keto-9-hydroxy-10-methyl-octahydro-5.6-benzazulen (VIII) cyclisiert werden. Das schwer rein zu erhaltende Hydroxyketon spaltet beim Kochen mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung 1 Mol Wasser ab, und es kristallisiert das 2.4-Dinitrophenylhydrazon von IX aus.



VII a: R = C₂H₅
b: R = H

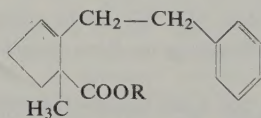


VIII

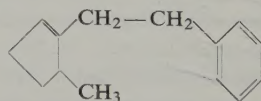


IX

Zum Keton IX versuchten wir noch auf folgendem Wege zu gelangen: Der Hydroxyester VIIa wurde durch Dehydratisierung in den 1-Methyl-2- β -phenäthyl-cyclopenten-carbonsäure-(1)-äthylester (Xa) übergeführt, wobei die Lage der Doppelbindung willkürlich angenommen ist. Die freie Säure Xb wurde dem Ringschluß unterworfen. Dabei zeigte sich, daß mit AlCl_3 oder wasserfreier Flußsäure eine Decarboxylierung eintrat. Der isolierte Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₈ (XI) ist nicht identisch mit dem von YA. I. DENISENKO und A. D. NABER⁷⁾ aus 2-Methyl-cyclopentanon-(1) und β -Phenäthyl-magnesiumbromid nebst anschließender Wasserabspaltung erhaltenem Methyl-1- β -phenäthyl-cyclopenten.



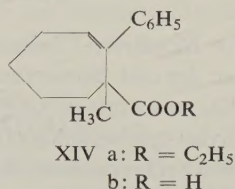
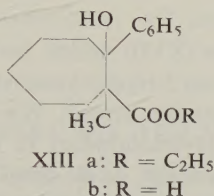
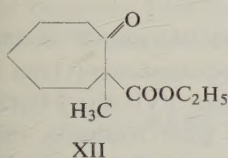
X a: R = C₂H₅
b: R = H



XI

⁷⁾ Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. 1945, 35; C. A. 40. 2801 (1946).

Ausgehend von 1-Methyl-cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (XII), den wir durch Methylierung von Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester darstellten, und Phenyl-magnesiumbromid hofften wir in die 1,2-Benzazulen-Reihe zu kommen. Der 1-Methyl-2-phenyl-cycloheptanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIIIa) wurde zum 1-Methyl-2-phenyl-cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIVa) dehydratisiert und mit butanolischer Kalilauge zur Säure XIVb verseift. Sowohl die Hydroxsäure XIIIb als auch die ungesättigte Säure XIVb widerstanden allen Ringschlußmethoden und wurden stets fast quantitativ zurückerhalten.



Werden im Azulen-Ringsystem eine oder mehrere Methingruppen durch Stickstoff ersetzt, so kommt man zur Klasse der Aza-azulene⁸⁾. Wir interessierten uns für das bis vor kurzem noch unbekannte 1,2-Diaza-azulen und seine Alkyl-Derivate.

Eine Arbeit von C. IWANOFF⁹⁾ gab uns Veranlassung, in einer vorläufigen Mitteilung¹⁰⁾ unsere Ergebnisse über eine einfache Darstellungsweise von Hexahydro-1,2-diaza-azulenen bekannt zu geben. An der gleichen Stelle erschien von W. TREIBS¹¹⁾ u. a. eine kurze Notiz über die bereits geglückte Dehydrierung des Hexahydro-1,2-diaza-azulens mittels Chloranils. Einige Zeit später berichteten W. TREIBS und H. J. NEUPERT¹²⁾ dann über die Versuchsergebnisse zur Synthese hydrierter Diaza-azulene, die mit den unseren¹³⁾ im wesentlichen übereinstimmen. Die Ankündigung, in Kürze die Ergebnisse der Dehydrierung ihrer hydrierten 1,2-Diaza-azulene mitzuteilen, hat uns veranlaßt, die in Angriff genommene Dehydrierung unserer Verbindungen zu unterlassen.

Die Angliederung des N-haltigen Fünfringes an geeignet o-substituierte Derivate des Cycloheptanons vollzogen wir durch Kondensation mit Hydrazinhydrat. Als erste Verbindung haben wir ein 3-Methyl-hexahydro-1,2-diaza-azulen (XVI) dargestellt. Das hierzu benötigte 2-Acetyl-cycloheptanon-(1) (XV) erhielten wir nach dem Bortrifluorid-Verfahren von H. MEERWEIN und D. VOSSEN¹⁴⁾ aus Cycloheptanon und Essigsäureanhydrid. XVI bildet mit Säuren Salze; so entsteht z. B. durch Einleiten

⁸⁾ Literatur bei W. TREIBS, W. KIRCHHOF und W. ZIEGENBEIN, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 352 ff. (1955).

⁹⁾ Chem. Ber. **87**, 1600 (1954).

¹⁰⁾ E. BUCHTA und J. KRANZ, Angew. Chem. **67**, 77 (1955).

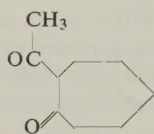
¹¹⁾ Angew. Chem. **67**, 76 (1955).

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. **595**, 219 (1955).

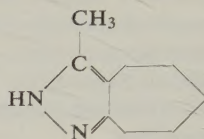
¹³⁾ Diplomarbeit J. KRANZ, Univ. Erlangen, Februar 1955.

¹⁴⁾ J. prakt. Chem. **141**, 149 (1934).

von nitrosen Gasen oder gasförmigem Bromwasserstoff in die ätherische Lösung Nitrat bzw. Hydrobromid.

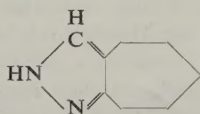


XV

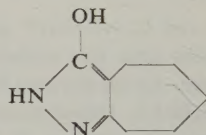


XVI

Ein *Hexahydro-1,2-diaza-azulen* (XVII) erhielt bereits O. WALLACH¹⁵⁾ durch Erhitzen des cycl. Semicarbazon vom 2-Hydroxymethylen-cycloheptanon-(1) mit H_2SO_4 ; er nannte es 3,4-Pentamethylen-pyrazol. Wir erhielten XVII aus 2-Hydroxymethylen-cycloheptanon-(1) mit Hydrazinhydrat in recht guter Ausbeute, obwohl O. WALLACH von dieser Reaktion abriet, da die dabei entstehende Base weniger leicht in reinem Zustand herauszuarbeiten sei. Das nach der Hochvakuumdestillation schwach gelblichen Kristallen erstarrende XVII gibt, aus Petroläther umkristallisiert, farblose Kristalle von charakteristischem Geruch, die bei $66-67^\circ$ schmelzen und ein Nitrat vom Schmp. 144° bilden.

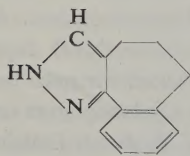


XVII

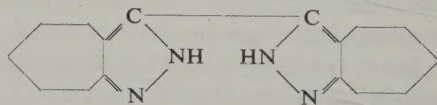


XVIII

Aus Cycloheptanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester sowie 7-Hydroxymethylen-2-benz-cycloheptanon-(1) und Hydrazinhydrat wurden ein 3-Hydroxy-hexahydro-1,2-diaza-azulen (XVIII) bzw. ein 7,8-Benz-tetrahydro-1,2-diaza-azulen (XIX) erhalten.



XIX



XX

Ein 3,3'-Bis-hexahydro-1,2-diaza-azulen (XX) gewannen wir — analog dem von K. AUWERS, TH. BAHR und E. FRESE¹⁶⁾ dargestellten Sechsring-Homologen — aus 2-Cyano-cycloheptanon-(1)-semicarbazone¹⁷⁾ durch Erhitzen mit 10-proz. Oxalsäure-Lösung.

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **329**, 82 u. zwar 129 (1903).

¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **441**, 68 u. zwar 82 (1925).

¹⁷⁾ K. ZIEGLER, H. EBERLE und H. OHLINGER, Liebigs Ann. Chem. **504**, 94 u. zwar 118 (1933).

Das benötigte 2-Cyan-cycloheptanon-(1) erhielten wir nach J. W. COOK, R. PHILIP und A. R. SOMERVILLE¹⁸⁾, wobei 2-Hydroxymethylen-cycloheptanon-(1) mit Hydroxylamin-hydrochlorid kondensiert wird. Von den nebeneinander entstehenden Isomeren, 3,4- und 4,5-Pentamethylen-isoxazol, wird letzteres in das 2-Cyan-cycloheptanon-(1) übergeführt. Einfacher und in besserer Ausbeute läßt sich das 2-Cyan-cycloheptanon-(1) nach C. IWANOFF⁹⁾ aus Korksäuredinitril unter Verwendung von Methylanilino-magnesiumbromid als Kondensationsmittel darstellen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für eine Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Hydroxymethyl-cyclohepten-(1) (I). 8.2 g Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) werden in 100 ccm absol. Äther gelöst und unter Rühren in eine Suspension von 4 g LiAlH₄ in 150 ccm absol. Äther getropft. Die alsbald einsetzende Reaktion wird durch 8-stdg. Rühren bei Raumtemperatur vervollständigt. Nach Stehenlassen über Nacht zersetzt man mit feuchtem Äther und Eiswasser, bringt den Al(OH)₃-Niederschlag mit verd. H₂SO₄ in Lösung und äthert die abgetrennte wäßrige Schicht aus. Die neutral gewaschenen äther. Extrakte werden getrocknet und destilliert. Sdp.₁₀ 93.5–95°, Ausb. 6.35 g (85% d. Th.).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 75.40 H 11.08

1-Brommethyl-cyclohepten-(1) (II). Zu einer Lösung von 39 g PBr₃ in 80 ccm absol. Benzol werden unter Rühren 16.6 g I, gelöst in 80 ccm absol. Benzol, getropft. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit Eiswasser unter Kühlung zersetzt, wobei die Temperatur nicht über 10° ansteigen soll. Die abgetrennte, neutral gewaschene benzol. Lösung wird getrocknet und destilliert. Sdp.₁₀ 83.5–86°; Ausb. 18 g (72% d. Th.) farbloses, zu Tränen reizendes Öl.

C₈H₁₃Br (189.1) Ber. C 50.81 H 6.93 Gef. C 50.90 H 7.02

[Cyclohepten-(1)-yl-(1)-methyl]-malonsäurediäthylester (IIIa). 2.7 g granuliertes Natrium werden in 150 ccm absol. Toluol mit 25 g Malonsäurediäthylester zur Reaktion gebracht und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird eine Lösung von 22 g II in 60 ccm absol. Toluol zugetropft und 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei NaBr ausfällt. Man gießt nach Erkalten in Wasser, äthert aus und wäscht neutral. Doppelte Destillation liefert 21.2 g (67.5% d. Th.) vom Sdp._{0.01} 102–104°.

C₁₅H₂₄O₄ (268.3) Ber. C 67.13 H 9.02 Gef. C 67.14 H 8.99

β-[Cyclohepten-(1)-yl-(1)]-propionsäure (Va). 21.2 g IIIa werden mit einer Lösung von 20 g KOH in 150 ccm Methanol 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abdampfen der Hauptmenge des Lösungsmittels ausgeschiedene, farblose Salz wird abgesaugt und in Wasser gelöst. Nach Ansäuern fällt die [Cyclohepten-(1)-yl-(1)-methyl]-malonsäure (IVa) als hellgelbes Öl aus, das jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Decarboxylierung

¹⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 169.

bei 130–140° (Ölbad) liefert die β -[Cyclohepten-(1)-yl-(1)]-propionsäure (Va), Sdp._{0.01} 107.5–108.5°; Ausb. 10 g (75% d. Th.).

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 70.96 H 9.55

1-Keto-octahydro-azulen (VIa). 10 g Va werden in einer Lösung von 100 ccm Eisessig, 100 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem, geschmolzenem $ZnCl_2$ 4 Stdn. unter Einleiten von Stickstoff unter Rückfluß gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht wird die braunrote Lösung auf gestoßenes Eis gegossen und ausgeäthert. Die entsäuerte und getrocknete äther. Lösung wird destilliert. Sdp._{0.15} 76.5–79.5°; Ausb. 6,5 g (75% d. Th.). Zur Reinigung wird das Keton auf übliche Weise in das Semicarbazon übergeführt; Schmp. 235° (Zers.)¹⁹ aus Äthanol.

$C_{11}H_{17}ON_3$ (207.3) Ber. N 20.27 Gef. N 20.54

Das aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit Oxalsäure regenerierte Keton wird zur Analyse destilliert. Sdp.₉ 125–125.5°.

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.55 H 9.33

Sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildet dunkelrote Nadeln, die, aus Pyridin-Äthanol (1:1) umkristallisiert, bei 230–231° (Zers.)²⁰ schmelzen.

$C_{16}H_{18}O_4N_4$ (330.3) Ber. N 16.96 Gef. N 16.93

[Cyclohepten-(1)-yl-(1)-methyl]-methyl-malonsäurediäthylester (IIb). 4.2 g granuliertes Natrium werden in 230 ccm absol. Toluol mit 50 g Methyl-malonsäurediäthylester zur Reaktion gebracht und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen läßt man eine Lösung von 34.5 g II in 95 ccm absol. Toluol zutropfen und verfährt wie oben für IIIa beschrieben. Sdp._{0.01} 104–106°; Ausb. 36 g (70% d. Th.).

$C_{16}H_{26}O_4$ (282.4) Ber. C 68.05 H 9.28 Gef. C 67.90 H 9.32

[Cyclohepten-(1)-yl-(1)-methyl]-methyl-malonsäure (IVb). 36 g IIb werden mit einer Lösung von 30 g KOH in 300 ccm Methanol 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abdampfen der Hauptmenge des Lösungsmittels ausgefallene Salz wird abgesaugt und in Wasser gelöst. Nach Ansäuern wird die substituierte Malonsäure in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen vom Äther befreit. Ausb. 28 g (97% d. Th.) farblose Kristalle, die nach Umkristallisieren aus verd. Essigsäure bei 135–136° schmelzen.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.72 H 7.99

α -[Cyclohepten-(1)-yl-(1)-methyl]-propionsäure (Vb). 26 g IVb werden durch 2-stdg. Erhitzen auf 140–145° (Ölbad) decarboxyliert. Doppelte Destillation liefert 18 g (86% d. Th.) vom Sdp._{0.01} 112–113.5°.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 71.91 H 9.95

¹⁹ PL. A. PLATTNER und G. BÜCHI, *Helv. chim. Acta* **29**, 1608 (1946) fanden 238° als Schmp., J. W. COOK, R. PHILIP und A. R. SOMERVILLE, *J. chem. Soc. [London]* **1948**, 164 den Schmp. 229–230°; A. M. ISLAM und R. A. RAPHAEL, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 2247 den Schmp. 235–236°.

²⁰ In Übereinstimmung mit A. M. ISLAM und R. A. RAPHAEL, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 2247.

1-Keto-2-methyl-octahydro-azulen (VIb). 11.7 g Vb werden analog VIa cyclisiert. Ausb. 7.4 g (70% d. Th.) rohes Keton, Sdp._{0.1} 81–88°, das zur Reinigung in das Semicarbazon übergeführt wird: aus Äthanol Schmp. 227° (Zers.).

$C_{12}H_{19}ON_3$ (221.3) Ber. N 18.99 Gef. N 18.81

Das aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit Oxalsäure regenerierte Keton wird zur Analyse destilliert. Sdp.₁₀ 126–127°.

$C_{11}H_{16}O$ (164.2) Ber. C 80.44 H 9.83 Gef. C 80.04 H 9.67

Sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildet dunkelrote Kristalle, die, aus Pyridin-Äthanol (1:1) umkristallisiert, bei 229–230° (Zers.) schmelzen.

$C_{17}H_{20}O_4N_4$ (344.4) Ber. N 16.27 Gef. N 15.89

Cyclohepten-(1)-yl-(1)-bernsteinsäure-monoäthylester. a) Eine Mischung von 31 g (0.2 Mol) 2-Acetyl-cycloheptanon-(1) (XV) und 34.9 g (0.2 Mol) Bernsteinsäure-diäthylester wird in der Kälte zu einer Kalium-tert.-butylat-Lösung (aus 15.6 g K und 230 ccm absol. tert.-Butanol) getropft und unter Einleiten von Stickstoff 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit Wasser zersetzt und unumgesetztes Ausgangsmaterial mit Äther entfernt: Der saure Anteil wird nach Ansäuern in Äther aufgenommen und destilliert: Sdp._{0.15} 154–158°. Ausb. 23.3 g (48.1% d. Th.) zähes, gelbes Öl, das auch nach längerem Aufbewahren nicht fest wird.

$C_{13}H_{20}O_4$ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 65.76 H 8.24

b) Eine Mischung von 15.4 g (0.1 Mol) 2-Acetyl-cycloheptanon-(1) (XV) und 17.4 g (0.1 Mol) Bernsteinsäure-diäthylester wird zu einer eisgekühlten Suspension von alkoholfreiem Natriumäthylat (aus 4.6 g Natrium) in 150 ccm absol. Äther getropft; unter schwacher Erwärmung löst sich das Alkoholat auf. Nach 4 Tagen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt und, wie für a) beschrieben, aufgearbeitet. Sdp._{0.04} 138–139°; Ausb. 4.3 g (17.8% d. Th.) farbloses Öl, das alsbald zu kristallisieren beginnt. Schmp. 69–70° aus Petroläther (Sdp. 40–70°), in Übereinstimmung mit den von PL. A. PLATTNER⁵⁾ (Schmp. 68,5–69°) und J. W. COOK⁵⁾ (Schmp. 68–70°) gefundenen Werten.

$C_{13}H_{20}O_4$ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 65.11 H 8.29

Cycloheptyliden-bernsteinsäure. 15g Cyclohepten-(1)-yl-(1)-bernsteinsäure-monoäthylester werden mit 90 ccm konz. HCl 6–8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen kristallisiert die Dicarbonsäure in farblosen Nadeln aus, die nach Umkristallisieren aus Toluol bei 176–178° (Zers., Decarboxylierung!) schmelzen. PL. A. PLATTNER und Mitarb.⁵⁾ fanden einen Schmp. von 160–163°; J. W. COOK und Mitarb.⁵⁾ konnten neben der Cycloheptyliden-bernsteinsäure vom Schmp. 171° noch dessen Lacton isolieren, das bei 184–186° schmilzt.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 61.78 H 7.38

β -[Cyclohepten-(1)-yl-(1)]-propionsäure (Va). 2.7 g Cycloheptylidenbernsteinsäure werden durch Erhitzen auf 185–190° (Ölbad) innerhalb von 1 Stde. decarboxyliert. Sdp._{0.01} 103–106°; Ausb. 1.9 g (88.8% d. Th.).

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.43 H 9.62

1-Keto-octahydro-azulen (VIa). 3.3 g durch Decarboxylierung erhaltene β -[Cyclohepten-(1)-yl-(1)]-propionsäure (Va) werden in einer Lösung von 50 ccm Eisessig, 50 ccm Acet-

anhydrid und 1 g wasserfreiem, geschmolzenem ZnCl_2 4 Stdn. unter Einleiten von Sticks unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie bekannt. Sdp.₈ 123–124°; Ausb. 1,35 g (47, d. Th.).

Das rohe Keton wird in das Semicarbazon übergeführt: farblose Kristalle aus Äthar. Schmp. 235–236° (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ (207.3) Ber. N 20.27 Gef. N 20.02

Des weiteren wird das auf diesem Weg erhaltene Keton VIa durch Überführung in das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert; dunkelrote Nadeln aus Pyridin-Äthanol (1:1 Schmp. 230–231° (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ (330.3) Ber. N 16.96 Gef. N 17.27

Die Mischschmelzpunkte des Semicarbazons wie auch des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons mit den auf anderem Wege gewonnenen Derivaten des Ketons VIa zeigten keine Depression.

1-Methyl-2-β-phenäthyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (VIIa). Zu einer Lösung von 34 g (0.2 Mol) 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in 150 ccm absol. Äther wird bei 0° langsam eine Lösung von 0.2 Mol β-Phenäthyl-magnesiumbromid (aus 37 g β-Phenäthylbromid und 4,9 g Magnesiumspänen) in 150 ccm absol. Äther getropft. Man rührt noch 2 Stdn. bei 0°, weitere 2 Stdn. bei ~ 20° und zersetzt dann mit verd. Salzsäure. Das nach der üblichen Aufarbeitung zurückbleibende Öl erstarrt alsbald zu farblosen Nadeln. Schmp. 79.5–80.5° aus Petroläther (Sdp. 40–70°). Ausb. 36.7 g (66.6% d. Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75 Gef. C 73.67 H 8.67

1-Methyl-2-β-phenäthyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1) (VIIb). 10 g VIIa werden durch 4-stdg. Kochen mit 4 g KOH und 150 ccm Methanol verseift. Das Methanol wird abdestilliert, der Kolbeninhalt in Wasser gegossen und angesäuert. Das gelbe Öl nimmt man in Äther auf und reinigt es durch Destillation. Sdp._{0,01} 162–164°; Ausb. 7.1 g (79% d. Th.). Das gelbliche Öl, das im Eisschrank langsam zu farblosen Kristallen erstarrt. Schmp. 35–36°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (248.3) Ber. C 72.55 H 8.12 Gef. C 72.11 H 8.07

4-Keto-9-hydroxy-10-methyl-octahydro-5.6-benzazulen (VIII). a) 20 g VIIb werden in 150 ccm absol. Benzol gelöst und unter starkem Rühren mit 16,8 g PCl_5 versetzt. Nach 30 Min. destilliert man das entstandene POCl_3 mit dem Benzol i. Vak. ab, versetzt das restliche braune Säurechlorid mit 150 ccm trockenem CS_2 und anschließend unter Rühren mit 12 g wasserfreiem, gepulvertem AlCl_3 . Nach 20 Min. Erhitzen unter Rückfluß gießt man auf ein gestoßenes Eis und extrahiert mit Äther. Doppelte Destillation liefert 2.2 g (11.9% d. Th.) rotgelbes Öl, Sdp._{0,01} 108–112°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 76.92 H 7.85

b) 5,5 g VIIb werden mit 30 ccm wasserfreier Flußsäure 20 Min. lang stehengelassen. Man dampft ab und gießt das zähe Öl in konz. Pottaschelösung. Nach Ausäthern, Waschen und Trocknen wird destilliert. Sdp._{0,02} 112–114°; Ausb. 0,8 g (15.7% d. Th.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 79.35 H 7.39

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 4-Keto-10-methyl-hexahydro-5.6-benzazulens (IX). Dunkelrote, glänzende Nadeln aus Äthylacetat, Schmp. 216–217°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ (392.4) Ber. C 64.27 H 5.14 N 14.28 Gef. 64.22 H 5.05 N 14.17

1-Methyl-2- β -phenäthyl-cyclopenten-carbonsäure-(1)-äthylester (Xa). 31 g VIIa werden im Vak. mit etwas Jod auf 120–140° erhitzt, wobei spontane Wasserabspaltung eintritt. Sdp._{0.01} 103–105°; Ausb. 25.7 g (88.8% d. Th.) farbloses Öl.

$C_{17}H_{22}O_2$ (258.4) Ber. C 79.03 H 8.58 Gef. C 79.21 H 8.70

1-Methyl-2- β -phenäthyl-cyclopenten-carbonsäure-(1) (Xb). 4 g Xa werden mit 1.7 g KOH in 100 ccm Methanol 4 Stdn. gekocht. Weitere Aufarbeitung analog VIIb. Sdp._{0.02} 142–144°; Ausbeute 2.1 g (59% d. Th.) gelbliches Öl, das im Eisschrank zu farblosen Kristallen erstarrt. Schmp. 73.5–75° aus Petroläther (Sdp. 40–70°).

$C_{15}H_{18}O_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 78.50 H 7.76

1-Methyl-2- β -phenäthyl-cyclopenten (XI). 7 g Xb werden mit 20 ccm wasserfreier Flußsäure 20 Min. lang stehengelassen, wobei sich die Säure unter stürmischem Aufbrausen auflöst. Man arbeitet analog VIII b) auf. Doppelte Destillation liefert 1.8 g (31.7% d. Th.) farbloses Öl: Sdp._{0.01} 64.5–66.5°; Sdp.₇₄₆ 242–244°, $d_4^{20} = 0.9955$, $n_D^{20} = 1.5450$.

$C_{14}H_{18}$ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.48 H 9.26

YA. I. DENISENKO und A. D. NABER⁷⁾ geben für ihren Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{18}$ folgende Daten an: Sdp.₇₄₂ 262–263.5°, $d_4^{20} = 0.9335$, $n_D^{20} = 1.5260$.

1-Methyl-cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (XII). Zu einer eisgekühlten Natriumäthylatlösung (aus 5.7 g Natrium und 100 ccm absol. Äthanol) werden 45 g Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in kleinen Portionen gegeben, wobei sich das in Alkohol unlösliche Natriumsalz des Ketoesters bildet. Nach kurzem Erwärmen auf einem 70–80° warmen Wasserbad tropft man unter Kühlung 35 g Methyljodid hinzu und hält die flüssig gewordene Mischung 15 Min. bei 70–80°. Man zersetzt mit Eiswasser und äthert aus. Die äther. Extrakte werden mehrmals mit 5-proz. NaOH gewaschen und getrocknet. Destillation liefert 37.7 g (78% d. Th.) farbloses Öl, Sdp.₁₂ 125–127°, das mit $FeCl_3$ keine Enolreaktion mehr gibt.

$C_{11}H_{18}O_3$ (198.3) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.62 H 8.98

1-Methyl-2-phenyl-cycloheptanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIIIa). Zu einer Lösung von 37 g XII in 150 ccm absol. Äther wird unter guter Kühlung eine Grignard-Lösung aus 29.3 g Brombenzol und 4.55 g Magnesiumspänen in 150 ccm absol. Äther getropft. Man arbeitet in der üblichen Weise auf. Sdp._{0.02} 125.5–127°; Ausb. 34.6 g (67% d. Th.).

$C_{17}H_{24}O_3$ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75 Gef. C 73.88 H 8.25 8.56

1-Methyl-2-phenyl-cycloheptanol-(2)-carbonsäure-(1) (XIIIb). 13 g XIIIa werden mit 5.5 g KOH in 160 ccm Methanol 4 Stdn. gekocht. Weitere Aufarbeitung analog VIIb. Ausb. 10.8 g (92.5% d. Th.), aus Petroläther (Sdp. 40–70°) Schmp. 86–87°.

$C_{15}H_{20}O_3$ (248.3) Ber. C 72.55 H 8.12 Gef. C 72.63 H 7.98

1-Methyl-2-phenyl-cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIVa). 8 g XIIIa werden i. Vak. mit etwas Jod auf 130–140° erhitzt, wobei spontane Wasserabspaltung eintritt. Sdp._{0.01} 95–96.5°; Ausb. 6.6 g (88% d. Th.) farbloses Öl.

$C_{17}H_{22}O_2$ (258.4) Ber. C 79.03 H 8.58 Gef. C 79.18 H 8.49

1-Methyl-2-phenyl-cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1) (XIVb). 13 g XIVa werden mit 7 g KOH in 120 ccm n-Butanol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei ein Teil der Säure XIVb als K-

Salz ausfällt. Weitere Aufarbeitung analog VIIb. Sdp._{0,5} 177–179°; Ausb. 10 g (86% d. Th.) gelbliches Öl, das langsam erstarrt. Schmp. 79–80° (aus 60-proz. Essigsäure).

$C_{15}H_{18}O_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 78.46 H 7.65

2-Acetyl-cycloheptanon-(1) (XV). 11.2 g Cycloheptanon und 20.4 g Essigsäureanhydrid werden unter Kühlung durch Einleiten von Bortrifluorid zur Reaktion gebracht, wobei bis zur Sättigung 26 g BF_3 aufgenommen werden. Das dunkle rotbraune Öl wird in eine Lösung von 80 g Natriumacetat und 150 ccm Wasser gegossen und daraus mit Wasserdampf destilliert. Doppelte Vakuumdestillation liefert 8.4 g (54.5% d. Th.) farbloses Öl, Sdp.₁ 107.5–110°. Bei größeren Ansätzen stieg die Ausb. auf 76% d. Th.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.24 H 9.13

3-Methyl-hexahydro-1.2-diaza-azulen (XVI). 3.5 g XV werden mit einer wäbr. Lösung von 2 g NaOH und 3.5 g Hydrazinsulfat bei 0° durch starkes Rühren zur Reaktion gebracht. Die Verbindung XVI bildet sich auch durch heftiges Schütteln von XV mit verd. Hydrazinhydrat-Lösung. Nach Extraktion mit Benzol wird gewaschen, getrocknet und destilliert. Sdp._{0,04} 121–123°; Ausb. 2.5 g (73.6% d. Th.) farbloses zähes Öl, das langsam kristallin erstarrt; Schmp. 57° (aus Petroläther vom Sdp. 40–70°).

$C_9H_{14}N_2$ (150.2) Ber. C 71.95 H 9.39 N 18.65 Gef. C 71.75 H 9.32 N 18.47

Nitrat. Durch Einleiten von nitrosen Gasen in die äther. Lösung von XVI und anschließendes Einengen erhält man einen gelblichen Kristallbrei, der durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran gereinigt wird; farblose Nadeln vom Schmp. 142° (Zers.), Ausb. 95% d. Th.

$C_9H_{15}O_3N_3$ (213.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.71 Gef. C 50.70 H 6.89 N 19.60

Hydrobromid. Darstellung analog mit gasförmigem Bromwasserstoff. Schmp. 202° (aus Tetrahydrofuran); Ausb. 96% d. Th.

$C_9H_{15}N_2Br$ (231.1) Ber. C 46.76 H 6.54 N 12.12 Br 34.57

Gef. 46.73 6.50 11.86 34.53 34.64

Hexahydro-1.2-diaza-azulen (XVII). 3.5 g 2-Hydroxymethylen-cycloheptanon-(1) werden in analoger Weise, wie für XVI beschrieben, mit Hydrazinhydrat kondensiert. Sdp._{0,04} 118–120°; Ausbeute 2,5 g (73,5% d. Th.) schwach grünliches, charakteristisch riechendes Öl, das schnell zu einer gelblichen Kristallmasse erstarrt; farblose Kristalle vom Schmp. 66–67° (aus Petroläther vom Sdp. 40–70°), in Übereinstimmung mit dem von O. WALLACH¹¹ angegebenen Schmp.

$C_8H_{12}N_2$ (136.2) Ber. C 70.55 H 8.88 N 20.57 Gef. C 70.74 H 8.92 N 20.27

Nitrat. Darstellung wie für XVI beschrieben. Schmp. 144° (Zers.) aus Tetrahydrofuran; Ausb. 96% d. Th.

$C_8H_{13}O_3N_3$ (199.2) Ber. C 48.23 H 6.58 N 21.10 Gef. C 48.18 H 6.51 N 20.56

3-Hydroxy-hexahydro-1.2-diaza-azulen (XVIII). 5 g Cycloheptanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester werden in 35 ccm Äthanol gelöst und mit 5 ccm Hydrazinhydrat-Lösung 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten scheiden sich farblose, gefiederte Kristalle aus, die abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Verdünnen mit Wasser weitere Kristalle gewinnen; Ausb. 2.9 g (70.2% d. Th.). Die aus *n*-Butanol umkristallisierte Verbindung sintert bei 225° und verkohlt bei 235°; sie ist i. Vak. sublimierbar, in Wasser unlöslich, in Säuren und Laugen löslich und gibt mit $FeCl_3$ rote Enolreaktion.

$C_8H_{12}ON_2$ (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 Gef. C 62.75 H 8.09 N 18.69

7.8-Benz-tetrahydro-1.2-diaza-azulen (XIX). 14 g 7-Hydroxymethylen-2.3-benz-cycloheptanon-(1)²¹⁾ werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit einer eiskalten Lösung von 17 g Hydrazinsulfat und 10 g Ätznatron unter starkem Rühren zur Reaktion gebracht. Sdp. 0.01 49–151°; Ausb. 6.5 g (47.4% d. Th.) gelbes, schnell erstarrendes Öl. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40–70°) schmelzen die farblosen, langen Nadeln bei 113–114°. Bei Verwendung von 90-proz. Hydrazinhydrat erreicht man eine Ausb. von 70% d. Th.

$C_{12}H_{12}N_2$ (184.2) Ber. C 78.23 H 6.57 N 15.21 Gef. C 78.29 H 6.58 N 15.24

3.3'-Bis-hexahydro-1.2-diaza-azulen (XX). 2-Cyan-cycloheptanon-(1) wird in üblicher Weise in das Semicarbazon übergeführt. Ausb. 93.2% d. Th., Schmp. 155.5–156° (aus Äthanol). K. ZIEGLER und Mitarbb.¹⁷⁾ geben einen Schmp. von 162° an. Wegen dieser Abweichung wurde das Semicarbazon zur Analyse gebracht.

$C_9H_{14}ON_4$ (194.2) Ber. C 55.65 H 7.27 N 28.85 Gef. C 55.87 H 7.24 N 29.00

19 g dieses Semicarbazons werden mit 400 ccm 10-proz. Oxalsäurelösung 1 Stde. erwärmt, wobei starke CO_2 -Entwicklung zu beobachten ist. Nach Zusatz von Ammoniak fällt XX als farblose Kristallmasse aus, die aus Pyridin-Wasser (1:1) umkristallisiert wird, Schmp. 239–240°, Ausb. 7.8 g (59.1% d. Th.).

$C_{16}H_{22}N_4$ (270.4) Ber. C 71.07 H 8.20 N 20.73 Gef. C 71.11 H 8.26 N 20.33

²¹⁾ Hergestellt nach D. S. TARBELL, H. F. WILSON und E. OTT, J. Amer. chem. Soc. 74, 6263 (1952).

Lebenslauf

Am 31. XII. 1926 wurde ich als Sohn des Lehrers und Kantors Bruno Kranz und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Gedam, in Dieban-Schlesien geboren. Von 1933 bis 1938 besuchte ich die Volksschule meines Geburtsortes und anschließend die Oberrealschule zu Neusalz/Oder. Von Mai 1944 bis Kriegsende diente ich bei der Flak-artillerie der Luftwaffe und geriet bei der Kapitulation in sowjeti-sche Kriegsgefangenschaft, aus der ich Ende 1945 wegen Krankheit entlassen wurde. Im Sommer 1947 bestand ich nach einjährigem Besuch einer Oberrealschule in Nürnberg das Abitur. Da es mir in-folge wirtschaftlicher Notlage als Heimatvertriebener nicht möglich war, das Studium an einer Hochschule zu beginnen, trat ich im Herbst 1947 als Laboranten-Lehrling in ein chemisches Werk ein und legte nach zweijähriger Lehrzeit vor der Industrie- und Handels-kammer zu Nürnberg die Gehilfenprüfung als Chemielaborant ab. Im Sommersemester 1950 immatrikulierte ich mich an der Fried- rich-Alexander-Universität zu Erlangen für das Studium der Che- mie, bestand im November 1952 das Diplomchemiker-Vorexamen und legte im Mai 1954 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Am 18. Juli 1956 promovierte ich an der Friedrich-Alexander-Univer- sität zu Erlangen zum Dr. phil. nat.

